

Rec'd PCT/PTO 05 MAY 2005



10/534120

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

REC'D 04 FEB 2004

WIPO

PCT

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 16 JAN. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

## SIEGE

26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*03

## REQUÊTE EN DÉLIVRANCE

page 1/2



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 • II / 210502

<b>REMISE DES SIÈGES</b> DATE <b>5 NOV 2002</b> LIEU <b>75-INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0213828</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>05 NOV. 2002</b>		<b>Réserve à l'INPI</b> <b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE Madame Marie-Paule MOUTTET ATOFINA Département Propriété Industrielle 4-8, Cours Michelet - La Défense 10 92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX FRANCE	
Vos références pour ce dossier (facultatif) AM 1898 - MPM/db			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2</b> NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet <input checked="" type="checkbox"/>			
Demande de certificat d'utilité <input type="checkbox"/>			
Demande divisionnaire <input type="checkbox"/>			
Demande de brevet initiale N° _____ Date _____			
ou demande de certificat d'utilité initiale N° _____ Date _____			
Transformation d'une demande de brevet européen <input type="checkbox"/> N° _____ Date _____			
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE SYNTHÈSE DU POLYDIMETHYLCETÈNE PAR POLYMERISATION CATIONIQUE HOMOGÈNE DU DIMETHYLCETÈNE			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ Date _____ Pays ou organisation _____ N° _____ <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR (Cochez l'une des 2 cases)		<input type="checkbox"/> Personne morale <input type="checkbox"/> Personne physique	
Nom ou dénomination sociale		ATOFINA	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN		3 1 9 6 3 2 7 9 0	
Code APE-NAF			
Domicile ou siège	Rue	4-8, Cours Michelet	
	Code postal et ville	19 2 8 0 0 PUTEAUX	
	Pays	FRANCE	
Nationalité		FRANCAISE	
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.80 N° de télécopie (facultatif) 01.49.00.80.87	
Adresse électronique (facultatif)		marie-paule.mouttet@atofina.com	
		<input type="checkbox"/> S'il y a plus d'un demandeur, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	

Remplir impérativement la 2<sup>ème</sup> page

REMISE RESERVÉE  
DATE **5 NOV 2002**  
LIEU **75 INPI PARIS**  
N° D'ENREGISTREMENT **0213828**  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

CB 540 W / 210502

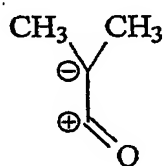
<b>6 MANDATAIRE (s'il y a lieu)</b>		
Nom		
Prénom		
Cabinet ou Société		ATOFINA
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		10633
Adresse	Rue	DRDC / DPI 4-8, Cours Michelet - La Défense 10
	Code postal et ville	92109 11 PARIS LA DEFENSE CEDEX
	Pays	FRANCE
N° de téléphone (facultatif)		01.49.00.80.80
N° de télécopie (facultatif)		01.49.00.80.87
Adresse électronique (facultatif)		marie-paule.mouttet@atofina.com
<b>7 INVENTEUR (S)</b>		Les inventeurs sont nécessairement des personnes physiques
Les demandeurs et les inventeurs sont les mêmes personnes		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non : Dans ce cas remplir le formulaire de Désignation d'inventeur(s)
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
Paiement échelonné de la redevance (en deux versements)		Uniquement pour les personnes physiques effectuant elles-mêmes leur propre dépôt <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Obtenue antérieurement à ce dépôt pour cette invention (joindre une copie de la décision d'admission à l'assistance gratuite ou indiquer sa référence) : AG <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>
<b>10 SÉQUENCES DE NUCLEOTIDES ET/OU D'ACIDES AMINÉS</b>		<input type="checkbox"/> Cochez la case si la description contient une liste de séquences
Le support électronique de données est joint		<input type="checkbox"/>
La déclaration de conformité de la liste de séquences sur support papier avec le support électronique de données est jointe		<input type="checkbox"/>
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes		
<b>11 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire) MOUTTET Marie-Paule MANDATAIRE 5 Novembre 2002		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>

## DESCRIPTION

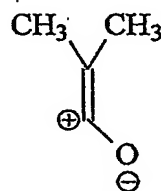
L'invention a pour objet un procédé de synthèse d'un polymère, le polydiméthylcétène (abrégé PDMK dans la suite du texte) à partir du diméthylcétène (abrégé DMK dans la suite du texte) comme comonomère. La  
 5 synthèse de ce polymère se fait par un procédé de polymérisation catalytique cationique homogène mettant en jeu un initiateur, un catalyseur et un co-catalyseur. L'invention a également pour objet le polymère obtenu par ledit procédé.

10

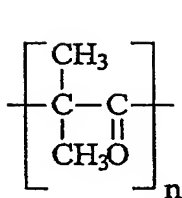
La présence de deux doubles liaisons adjacentes carbone-carbone et carbone-oxygène confère au diméthylcétène une réactivité très importante. Il est intéressant d'orienter sélectivement l'ouverture de l'une ou l'autre des doubles  
 15 liaisons afin de promouvoir une polymérisation régulière des unités monomère (A) conduisant à des polymères de structures  $\beta$ -cétonique (PolyA) ou une polymérisation régulière des unités monomère (B) conduisant à des polymères de structures de type polyacétal vinylique (PolyB), voire à l'addition alternée des unités (A) et (B) conduisant à un polyester vinylique (PolyAB).



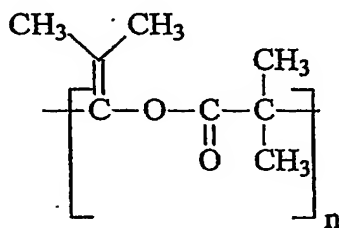
(A)



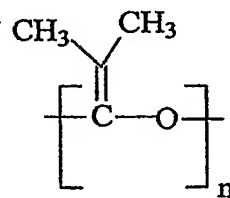
(B)



PolyA



PolyAB



PolyB

La première polymérisation du DMK a été décrite par H. Staudinger en 1925. Il opérait à une température de  $-80^{\circ}\text{C}$  à  $0^{\circ}\text{C}$  en présence de triméthylamine comme catalyseur. Le produit obtenu a été décrit comme un composé cyclique trimère contenant 3 unités de monomères (A) et 2 unités de monomères (B), amorphe et non cristallisable.

Le brevet GB-893,308 divulgue la synthèse d'un polymère cristallin issu de la polymérisation d'unités (A) et (B) à une température comprise entre  $-80^{\circ}\text{C}$  et  $-20^{\circ}\text{C}$  avec des catalyseurs à base d'aluminium ( $\text{AlCl}_2(\text{C}_2\text{H}_5)$ ,  $\text{AlCl}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{Al}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{Cl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)\text{Br}_2$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{AlCl}_3.\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ,  $\text{AlEt}_3$ ), à base de Béryllium ( $\text{Be}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ) ou à base de zinc ( $\text{Zn}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ ).

Le brevet GB-987,370 est relatif à une amélioration du brevet précédent. Il fournit un procédé de synthèse de PDMK contenant plus de 93% en poids de motif  $\beta$ -cétonique en réalisant la synthèse dans un solvant ayant une constante diélectrique élevée et en présence de  $\text{AlBr}_3$  ou de  $\text{AlCl}_2\text{Et}$ . Les solvants utilisés sont le nitrobenzène, le toluène le dichlorométhane, le 1,1,1,2-tétrachloroéthane et le 1,1-dichloroéthylène.

L'état de l'art dans le domaine de la polymérisation cationique du diméthylcétène (DMK) ne fait pas état de l'emploi d'une part d'un initiateur ou amorceur (I), ni d'un cocatalyseur (coK). Le catalyseur généralement employé est un acide Lewis mis en suspension seul dans un solvant ou un mélange de solvant. Dans quelque cas, l'acide de Lewis est solubilisé dans un solvant polaire ou un mélange de solvants dont l'un au moins est polaire.

Toutefois, si ces procédés utilisant uniquement un acide de Lewis en tant que catalyseur permettent d'obtenir un polymère  $\beta$ -cétonique avec une sélectivité élevée, les rendements de synthèse sont trop faibles pour envisager une exploitation industrielle (rendement  $< 65\%$ ). En effet, dans de tels systèmes, deux modes d'initiation se superposent :

- Une initiation due à la réaction entre les traces d'eau et l'acide de Lewis libérant un proton acide, véritable initiateur de la polymérisation cationique du DMK.
- Une initiation due à l'auto-dissociation de l'acide de Lewis générant deux espèces ioniques de charges opposées par le mécanisme BIE (Binary Ionogenic Equilibria). Dans ce cas, on génère une entité Zwitterion qui est en partie à l'origine de la formation des trimères. L'utilisation des solvants polaires est alors essentielle pour séparer les charges et limiter la formation de trimères, mais ces solvants polaires (nitrobenzène, dérivés nitro,

chloroforme) de par leur toxicité limitent une production à grande échelle de ces polymères. Il est également important de noter deux difficultés supplémentaires dans cette chimie : la toxicité du DMK et sa propension à générer des peroxydes explosifs.

5

La demanderesse a maintenant trouvé que selon les conditions opératoires de la polymérisation du DMK, il est possible d'orienter sélectivement la polymérisation vers la formation d'un polymère de structure  $\beta$ -cétonique avec de très bons rendements >65% et en présence de solvants usuels, peu onéreux et ne présentant pas le degré de dangerosité des solvants mentionnés ci-dessus. De plus, pour une meilleure efficacité et une meilleure reproductibilité, la demanderesse s'est placée en catalyse cationique homogène nécessitant un catalyseur soluble dans le solvant utilisé. Elle s'est également débarrassée des problèmes de formation de peroxydes afin de permettre une production sans danger du PDMK ainsi que des problèmes de réactions de transfert parasitant les résultats et entraînant la formation de chaînes de masse moléculaire faible. Ces différents paramètres permettent une synthèse à grande échelle de PDMK.

20 L'invention a pour objet un système de catalyse cationique comprenant un initiateur (I), un catalyseur (K) et un co-catalyseur (CoK).

Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que le co-catalyseur (CoK) est un agent libérant le centre actif de polymérisation de son contre-anion généré par la réaction entre le catalyseur (K) et l'initiateur (I).

25 Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que le co-catalyseur (CoK) est pris dans le groupe de complexants suivants l'o-chloranyl (3,4,5,6-tétrachloro-1,2-benzoquinone), le p-chloranyl (2,3,5,6-tétrachloro-1,4-benzoquinone), le nitrobenzène, le trinitrobenzène ou le tétracyanoéthylène.

30 Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que le catalyseur (K) comprend un élément (M) appartenant aux colonnes IB, IIB et A, IIIB et IIIA, IVB et IVA, VB et VA, VIIIB du tableau de classification périodique des éléments.

Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que l'élément (M) est pris dans le groupe contenant les éléments chimiques B, Ti, Sn, Al, Zn, Be, Sb, Ga, In, Zr, V, As et Bi.

Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que le catalyseur (K) est un acide de Lewis de formule générale  $R_nMX_{3-n}$  pour M un élément appartenant à la colonne IIIA, de formule générale  $MX_4$  pour M un élément appartenant aux colonnes VA, IVA et IVB et de formule générale  $MX_5$  pour M un élément appartenant à la colonne VB avec :

- R un radical monovalent pris dans le groupe contenant le trifluorométhylsulphonate, les groupements hydrocarbonés de 1 à 12 atomes de carbone de type alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl et des alkoxy ;
- X un atome d'halogène pris dans le groupe F, Cl, Br et I ;
- n un nombre entier de 0 à 3.

Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que le catalyseur est pris dans le groupe comprenant  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $VCl_4$ ,  $SbF_5$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $EtAlCl_2$ ,  $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ ,  $Et_2AlCl$ ,  $AlMe_3$  et  $AlEt_3$ .

Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que l'initiateur (I) peut être une molécule monofonctionnelle (I1), une molécule difonctionnelle (I2), une molécule substituée par un ou des atomes d'halogène (I3) ou un acide de Brönsted (I4).

L'invention a également pour objet un procédé de polymérisation cationique homogène de monomères de C3 à C10 mettant en jeu un système catalytique selon l'une des revendications précédentes.

Selon un mode de réalisation, le procédé est caractérisé en ce que les monomères sont pris dans le groupe comprenant diméthylcétène, isobutylène, but-1-ène, 4-méthylpent-1-ène, oct-1-ène, 2-méthylbut-1-ène, 3-méthylbut-1-ène, 2-méthylbut-2-ène, styrène, les styrènes substitués par des radicaux alkyls tels que  $\alpha$ -méthylstyrène, p-méthylstyrène, les styrènes halogéno-substitués tel que p-chlorostyrène, propylène, isopentène, les monomères vinyliques en générale et les éthers vinyliques en particulier, les dioléfines ou les cyclodioléfines à diènes conjugués tels que 1,3-butadiène, 2,3-diméthyl-1,3-

Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que l'élément (M) est pris dans le groupe contenant les éléments chimiques B, Ti, Sn, Al, Zn, Be, Sb, Ga, In, Zr, V, As et Bi.

5 Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que le catalyseur (K) est un acide de Lewis de formule générale  $R_nMX_{3-n}$  pour M un élément appartenant à la colonne IIIA, de formule générale  $MX_4$  pour M un élément appartenant aux colonnes VA, IVA et IVB et de formule générale  $MX_5$  pour M un élément appartenant à la colonne VB avec :

- 10 - R un radical monovalent pris dans le groupe contenant le trifluorométhylsulphonate, les groupements hydrocarbonés de 1 à 12 atomes de carbone de type alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl et des alkoxy ;
- X un atome d'halogène pris dans le groupe F, Cl, Br et I ;
- n un nombre entier de 0 à 3.

15 Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que le catalyseur est pris dans le groupe comprenant  $TiCl_4$ ,  $ZrCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $VCl_4$ ,  $SbF_5$ ,  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $BF_3$ ,  $BCl_3$ ,  $FeCl_3$ ,  $EtAlCl_2$ ,  $Et_{1.5}AlCl_{1.5}$ ,  $Et_2AlCl$ ,  $AlMe_3$  et  $AlEt_3$ .

20 Selon un mode de réalisation, le système catalytique est caractérisé en ce que l'initiateur (I) peut être une molécule monofonctionnelle (I1), une molécule difonctionnelle (I2), une molécule substituée par un ou des atomes d'halogène (I3) ou un acide de Brönsted (I4).

L'invention a également pour objet un procédé de polymérisation cationique homogène de monomères de C3 à C10 mettant en jeu le système catalytique précédent.

25 Selon un mode de réalisation, le procédé est caractérisé en ce que les monomères sont pris dans le groupe comprenant diméthylcétène, isobutylène, but-1-ène, 4-méthylpent-1-ène, oct-1-ène, 2-méthylbut-1-ène, 3-méthylbut-1-ène, 2-méthylbut-2-ène, styrène, les styrènes substitués par des radicaux alkyls tels que  $\alpha$ -méthylstyrène, p-méthylstyrène, les styrènes halogéno-substitués tel  
30 que p-chlorostyrène, propylène, isopentène, les monomères vinyliques en générale et les éthers vinyliques en particulier, les dioléfines ou les cyclodioléfines à diènes conjugués tels que 1,3-butadiène, 2,3-diméthyl-1,3-



butanediène, hexanediène, myrcène, 6,6-diméthyl-fulvène, pipérylène, isoprène, cyclopentadiène, cyclohexanediène, vinylnorbornène et  $\beta$ -pinène.

L'invention est de plus relative au polymère susceptible d'être obtenu par le procédé précédemment décrit et concerne également l'utilisation du système catalytique défini plus haut.

Les avantages de l'invention sont les suivants :

- le système catalytique ainsi généré soit avant la polymérisation ou in-situ permet d'éviter la formation de trimère qui se produit lors de la polymérisation du DMK en présence d'un acide de Lewis seul. En effet, l'espèce qui amorce la polymérisation produit une extrémité neutre qui évite ainsi la formation du zwitterion intermédiaire au trimère. Ce procédé permet donc de travailler dans des solvants apolaires ou de polarités moyennes dont la toxicité est compatible avec une utilisation à grande échelle contrairement aux solvants polaires cités plus haut, sans formation de trimère.
- Le système catalytique permet de contrôler la nature des bouts de chaînes en choisissant la nature de l'amorceur ou initiateur. On peut ainsi introduire en bout de chaîne une fonctionnalité non réactive en polymérisation cationique mais qui permet une modification ultérieure du polymère. D'autre part, on peut aussi générer des polymères branchés ou en étoile en utilisant un amorceur de fonctionnalité supérieure à 2.
- Le co-catalyseur (CoK) du système catalytique (I+K+CoK) permet de solubiliser le catalyseur (K) homogène même en milieu faiblement polaire et soluble même à des concentrations fortes de l'ordre de 1 M d'acide de Lewis en tant que catalyseur (K) alors qu'il est généralement difficile de solubiliser cet acide dans des solvants de faible polarité. Par exemple, la solubilité de l' $AlCl_3$  en absence du co-catalyseur ne dépasse pas  $1,5 \cdot 10^{-3} M$  dans le dichlorométhane. De plus, le système catalytique selon l'invention présente une activité catalytique accrue d'où la possibilité d'utiliser le catalyseur en moindre quantité. On observe donc une augmentation de la cinétique de la réaction avec la libération du centre actif (oxo-carbénium) de son contre-anion et la présence d'un catalyseur homogène. On observe également une diminution des réactions de transfert grâce à

la capture dudit contre-anion. On obtient ainsi des chaînes à masses molaires plus élevées et une augmentation du rendement.

La **figure 1** représente la phase d'initiation de la polymérisation cationique avec  $\text{AlBr}_3$  comme catalyseur (K), le chlorure de tertiobutyle comme initiateur (I) et l'o-chloranyl comme co-catalyseur (CoK).

Nous allons maintenant décrire plus en détail l'invention.

Le système de catalyse cationique homogène selon l'invention implique un initiateur (I), un catalyseur (K) et un co-catalyseur (CoK).

Notre système de catalyse cationique homogène ne se limite pas à la polymérisation du DMK. D'autres monomères peuvent également être polymérisés avec ce système tel que l'isobutylène, le but-1-ène, le 4-méthylpent-1-ène, l'oct-1-ène, le 2-méthylbut-1-ène, le 3-méthylbut-1-ène, le 2-méthylbut-2-ène, le styrène, les styrènes substitués par des radicaux alkyls tels que l' $\alpha$ -méthylstyrène, le p-méthylstyrène, les styrènes halogène-substitués tel que le p-chlorostyrène, le propylène, l'isopentène, les monomères vinyliques en générale et les éthers vinyliques en particulier, les dioléfines et les cyclodioléfines à diènes conjugués tels que le 1,3-butadiène, le 2,3-diméthyl-1,3-butanediène, l'hexanediène, le myrcène, le 6,6-diméthyl-fulvène, le pipérylène, l'isoprène, le cyclopentadiène, le cyclohexanediène, le vinylbornène et le  $\beta$ -pinène.

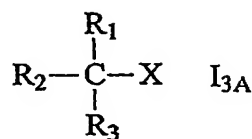
Le solvant dans lequel a lieu la polymérisation a également un rôle important. Il doit non seulement favoriser la séparation des charges mais également solvater les chaînes en croissance pour ralentir la précipitation tout en ne gênant pas l'approche du monomère par la formation de cage à solvant. Si les solvants polaires favorisent la dissociation des paires d'ions par leur constante diélectrique élevée et donc augmentent la proportion d'ions libres réactifs, ils solvatent également préférentiellement les centres actifs et donc limitent les conversions en gênant l'approche du monomère. De manière générale, il ne faut pas qu'il y ait d'entraves à la solvation des centres actifs par le DMK. Dans un solvant apolaire ou moyennement polaire, le DMK solvatera préférentiellement les chaînes en croissance mais les réactions de transfert seront favorisées par le solvant, l'emploi d'un agent complexant permet alors de limiter ces réactions afin d'obtenir des masses molaires élevées.

La polymérisation peut donc avoir lieu dans un solvant de type hydrocarbure saturé ou insaturé, aliphatique ou alicyclique et substitué ou non

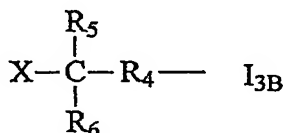
substitué. La réaction peut également avoir lieu dans un mélange de solvants de ce type. On peut citer à titre d'exemple les hydrocarbures tels que les hexanes, les heptanes, le toluène, le méthylcyclohexane, l'éthylcyclohexane, le propylcyclohexane, les chlorures d'alkyl (halogéné primaire et secondaire) tel que le chlorure de méthylène, le chlorure d'éthyle, le chlorure de propyle, le chlorure de butyle, le chlorure de pentyle, le chlorure d'hexyle, le chlorobenzène, le dichlorométhane, le chloroforme et les mêmes composés avec un ou des atomes (selon les cas) de brome à la place du ou des atomes de chlore, les hydrocarbures non aromatiques nitrés tel que le nitrométhane, le nitroéthane et le nitropropane. Toutefois, les solvants non toxiques et non polluants seront généralement préférés.

Concernant l'initiateur (I) ou amorceur, il est choisi dans les initiateurs classiques rentrant dans la composition des systèmes de Friedel et Craft pour la polymérisation cationique des oléfines, il peut être :

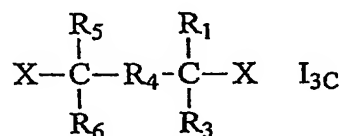
- (I1) mono-fonctionnel, c'est à dire présenter une seule fonction chimique et avoir une formule chimique générale suivante :  
 $R_1-CO-X$ ,  $R_1-COO-R_2$  et  $R_1-O-R_2$  avec les groupements  $R_1$  et  $R_2$  pris dans le groupe comprenant les éléments suivants : un atome d'hydrogène, un groupement alkyl/aryle tel que  $CH_3$ ,  $CH_3CH_2$ ,  $(CH_3)_2CH$ ,  $(CH_3)_3C$ ,  $C_6H_5$  et des cycles aromatiques substitués, les groupements  $R_1$  et  $R_2$  pouvant être identiques ou différents, et  $X$  égale à un atome d'halogène (F, Cl, Br, I) ;
- (I2) di-fonctionnel, c'est à dire présenter deux fonctions chimiques et avoir une formule chimique générale suivante :  $X_1-CO-R-CO-X_2$ ,  $R_1-O-CO-R-CO-O-R_2$  avec le groupement  $R$  pris dans le groupe comprenant les éléments suivants : un groupement alkyl /aryl tel que  $CH_3$ ,  $CH_3CH_2$ ,  $(CH_3)_2CH$ ,  $(CH_3)_3C$ ,  $C_6H_5$  et des cycles aromatiques substitués, et les groupements  $R_1$  et  $R_2$  pris dans le groupe comprenant les éléments suivants : un atome d'hydrogène, un groupement alkyl, aryl tel que  $CH_3$ ,  $CH_3CH_2$ ,  $(CH_3)_2CH$ ,  $(CH_3)_3C$ ,  $C_6H_5$ , et des cycles aromatiques substitués, les groupements  $R_1$  et  $R_2$  pouvant être identiques ou différents, et  $X_1$  et  $X_2$  pris dans le groupe contenant F, Cl, Br et I, les groupements  $X_1$  et  $X_2$  pouvant être identiques ou différents ;
- (I3) un dérivé halogéné de formule chimique générale suivante :



dans laquelle X est un halogène (F, Cl Br ou I), R<sub>1</sub> est sélectionné dans le groupe contenant des groupements alkyl de 1 à 8 atomes de carbone et des groupements alcène ayant de 2 à 8 atomes de carbone, R<sub>2</sub> est sélectionné dans le groupe contenant des groupements alkyl ayant de 4 à 200 atomes de carbone, des groupements alcène, phényl, phénylalkyl (radical en position alkyl), alkylphényl (radical en position phényl) ayant de 2 à 8 atomes de carbone, des groupements cycloalkyl ayant de 3 à 10 atomes de carbone, R<sub>3</sub> est pris dans le groupe comprenant des groupements alkyl ayant de 1 à 8 atomes de carbone et des groupements alcène et phénylalkyl (radical alkyl) ayant de 2 à 8 atomes de carbone, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> peuvent aussi être de la forme adamantyl ou bornyl avec X étant dans une position de carbone tertiaire ;  
ou de formule chimique générale suivante :



dans laquelle X est halogène (F, Cl, Br ou I), R<sub>5</sub> est pris dans le groupe comprenant des groupements alkyl ayant de 1 à 8 atomes de carbone et des groupements alcène ayant de 2 à 8 atomes de carbone, R<sub>6</sub> est pris dans le groupe comprenant des groupements alkyl ayant de 1 à 8 atomes de carbone et des groupements alcène ou phénylalkyl (radical alkyl) ayant de 2 à 8 atomes de carbone et R<sub>4</sub> pris dans le groupe comprenant les groupements phénylène, biphényl, α,ω-diphénylalcane et -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> - avec n un nombre entier de 1 à 10 ;  
ou de formule chimique générale suivante :



avec X, R<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et R<sub>6</sub> tels que définis plus haut;

- (I4) un acide protique comme par exemple  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$ , et  $\text{HI}$ .

On peut citer à titre d'exemples comme initiateurs (I), les esters de cumyl  
5 d'acides hydrocarbonés tel que le 2-acétyl-2-phénylpropane, les alkylcumyl  
éthers tel que 2-méthoxy-2-phénylpropane, 1,4-di(2-méthoxy-2-propyl)benzène,  
les halogénures de cumyl particulièrement les chlorés tel que le 2-chloro-2-  
phénylpropane, le (1-chloro-1-méthyléthyl)benzène, le 1,4-di(2-chloro-2-  
propyl)benzène, le 1,3,5-tri(2-chloro-2-propyl)benzène, les halogénures  
10 aliphatiques particulièrement les chlorés tel que le 2-chloro-2,4,4-  
triméthylpentane (TMPCl), le 2-bromo-2,4,4-triméthylpentane (TMPBr), , le 2,6-  
dichloro-2,4,4,6-tetraméthylheptane, les hydroxyaliphatiques ou les  
hydroxycumyls tel que 1,4-di((2-hydroxyl-2-propyl)-benzène), le 2,6-dihydroxyl-  
2,4,4,6-tetraméthyl-heptane, le 1-chloroadamantane, le 1-chlorobornane, le 5-  
15 tert-butyl-1,3-di(1-chloro-1-méthyléthyl)benzène et autres composés similaires.

Concernant le catalyseur (K), c'est un acide de Lewis, préférentiellement  
un acide de Lewis fort (tel que par exemple :  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  
 $\text{SbF}_5$ ,  $\text{SiCl}_4$ ) afin de privilégier la structure cétonique, de formule chimique  
20 générale  $\text{R}_n\text{MX}_{3-n}$ ,  $\text{MX}_4$  ou  $\text{MX}_y$  selon la nature de l'élément M avec :

- M un élément appartenant aux colonnes IB, IIB et A, IIIB et IIIA, IVB  
et IVA, VB et VA, VIIIB du tableau de classification périodique des  
éléments, à titre d'exemples, on peut citer pour M les éléments  
suivants : B, Ti, Sn, Al, Zn, Be, Sb, Ga, In, Zr, V, As, Bi. De  
25 préférence, M appartient aux colonnes :
  - IIIA (formule  $\text{R}_n\text{MX}_{3-n}$ ) ;
  - VA et VB (formule  $\text{MX}_y$ ) ;
  - IVA et IVB (formule  $\text{MX}_4$ ) ;
- R un radical monovalent pris dans le groupe contenant le  
30 trifluorométhylsulphonate, les groupements hydrocarbonés de 1 à 12  
atomes de carbone de type alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl et  
des alkoxy tels que par exemple les groupements suivants  $\text{CH}_3$ ,  
 $\text{CH}_3\text{CH}_2$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ , des cycles aromatiques  
substitués,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{OC}_3\text{H}_7$ . Les termes « arylalkyl » et  
35 « alkylaryl » font référence à un radical contenant des structures  
aliphatique et aromatique couplées, le radical étant en position alkyl  
dans le premier cas et aryl dans le second cas.
- X un halogène pris dans le groupe F, Cl, Br et I, de préférence Cl.

- n un nombre entier de 0 à 3 et y un nombre entier de 3 à 5.

A titre d'exemple, on peut citer  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{EtAlCl}_2$  (abrégé EADC),  $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$  (abrégé EASC) et  $\text{Et}_2\text{AlCl}$  (abrégé DEAC),  $\text{AlMe}_3$  et  $\text{AlEt}_3$ . Les acides de Lewis peuvent également être supportés sur des argiles, des zéolithes, de la silice ou de la silice alumina, ceci permettant la récupération du catalyseur supporté à la fin de la réaction et donc son recyclage.

Les acides de Lewis particulièrement préférés pour notre système de polymérisation cationique sont  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ , EADC, EASC, DEAC,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ .

Concernant le co-catalyseur (CoK), c'est un agent libérant le centre actif de polymérisation du contre-anion généré par la réaction entre le catalyseur (K) et l'initiateur (I). Le centre actif de polymérisation est ainsi rendu plus accessible grâce à l'action du CoK. Le co-catalyseur est en particulier un agent complexant servant à complexer le contre-anion généré par la réaction entre le catalyseur et l'initiateur ce qui a pour effet de libérer le centre actif de polymérisation. On peut citer à titre d'exemples l'o-chloranyl (3,4,5,6-tétrachloro-1,2-benzoquinone), le p-chloranyl (2,3,5,6-tétrachloro-1,4-benzoquinone), le nitrobenzène, le trinitrobenzène ou le tétracyanoéthylène.

On ne sortirait pas de l'invention si l'on utilisait un agent de transfert et/ou un limiteur de longueur de chaînes bien connue de l'homme de l'art dans le domaine de la catalyse cationique en plus des protagonistes de la catalyse cités plus haut.

Afin de réaliser la polymérisation du DMK en polydiméthylcétène (PDMK), on procède au refroidissement du réacteur de polymérisation à la température de polymérisation indiquée dans le tableau 1 suivant. Le DMK gazeux est purifié (par absorption/désorption) avec un solvant de lavage neutre comme par exemple un n-alcane ou un aromatique et est ensuite absorbé dans le solvant de polymérisation. Le mélange K, I, CoK est ensuite soit préparé in-situ dans le solvant de polymérisation avant ou après l'absorption du DMK dans le solvant de polymérisation, soit préparé en solution ex-situ puis ajouté dans le réacteur de polymérisation avant ou après l'absorption du DMK dans le solvant de polymérisation. Il est important de veiller à ce que la température de la réaction n'augmente pas au cours de la réaction car toute augmentation de température favorise la formation de fonction ester au détriment de la formation

de fonction cétonique. La fourchette de température idéale pour obtenir une bonne chimiosélectivité (formation de monomère (A) et donc de fonction cétonique) est  $-30$  à  $-50^{\circ}\text{C}$ . La réaction de polymérisation selon l'invention permet d'obtenir une chimiosélectivité  $>$  ou  $=$  à 95% en moles.

5 A la fin de la réaction, on neutralise le DMK qui n'a pas réagi avec de l'éthanol puis le contenu du réacteur est filtré. Le PDMK est récupéré, lavé puis séché 1 heure à  $100^{\circ}\text{C}$  sous vide. Le polymère est blanc et possède majoritairement une structure  $\beta$ -cétonique (mesures faites par IRTF). Le procédé de polymérisation en catalyse homogène selon l'invention peut être réalisé en  
10 continu avec réutilisation du solvant et du monomère qui n'a pas réagi.

On obtient les résultats suivants (voir tableau 1) selon les conditions opératoires indiquées. Les exemples 1, 2 et 3 sont réalisés selon l'invention contrairement aux comparatifs 1 et 2.

On constate que les quantités de catalyseurs sont élevées pour Comp 1  
15 et 2 : il faut 17 et 100 fois plus de moles de DMK que de K pour Comp1 et 2 respectivement alors qu'il faut 1687 et 210 fois plus de moles de DMK que de K pour Ex 1 et 2 respectivement. De plus, les temps de polymérisation sont plus longs (180 min pour Comp2 et 120 min pour Ex 1 et 2).

20 Le procédé selon l'invention permet d'avoir une meilleure efficacité du catalyseur et permet de synthétiser des quantités nettement plus importantes de PDMK contrairement aux conditions opératoires des Comp 1 et 2.

Concernant l'Ex3, la masse molaire en poids ( $M_w$ ) est égale à 300 000 g/mol, la masse molaire en nombre ( $M_n$ ) est égale à 125 000 g/mol en équivalent polystyrène d'où un indice de polymolécularité ( $I_p=M_w/M_n$ ) égale à 2,4. La  
25 polymérisation selon l'invention permet donc d'obtenir une plus grande homogénéité de la longueur des chaînes contrairement à la polymérisation selon l'art antérieur.

Concernant le Comp 2,  $M_w=525\ 000$  g/mol,  $M_n=57\ 000$  g/mol en équivalent polystyrène d'où  $I_p=9,4$ .

30 Pour ce qui est de la sélectivité de la polymérisation, la proportion des motifs ester et cétone dans le polymère est mesuré par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (abrégé IRTF). La proportion des deux motifs est évaluée par le rapport de la Densité Optique de la bande à  $1740\text{ cm}^{-1}$  (bande caractéristique des fonctions ester) abrégée DO1 et de la Densité Optique de la  
35 bande à  $1388\text{ cm}^{-1}$  (bande caractéristique des fonctions cétone) abrégée DO2. Cette mesure permet une comparaison des lots entre eux mais n'est pas une mesure directe de la proportion de chaque motif. A titre d'indication, on ne

détecte pas de motif ester sur le spectre obtenu par résonance magnétique nucléaire du  $^{13}\text{C}$  dans un PDMK avec un rapport ester/cétone = 0.2 (limite de résolution, moins de 5%). Après lavage, pour les exemples Ex1, Ex2 et Ex3, le rapport DO1/DO2 est égale à 0,19 et pour le Comp2 le rapport DO1/DO2 est égale à 0,2.



**Tableau 1**

	Ex 1	Ex 2	Ex3	Comp 1	Comp 2
<b>Initiateur (I)</b>	Chlorure d'isobutyryle	Chlorure d'isobutyryle	Chlorure de tert-butyle	—	—
<b>mole</b>	0.0057	0.00412	0.0064	—	—
<b>Catalyseur (K)</b>	AlBr <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	AlBr <sub>3</sub>	AlBr <sub>3</sub>
<b>mole</b>	0.0114	0.00823	0.0064	0.002	0.002
<b>Co-catalyseur (CoK)</b>	o-chloranyl	o-chloranyl	o-chloranyl	—	—
<b>mole</b>	0.0057	0.00412	0.0064	—	—
<b>DMK mole</b>	1.9	1.75	1.5	0.068	0.22
<b>Solvant ml</b>	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 190	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 190	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> 190	BzNO*/CCl <sub>4</sub> 10/10	BzNO*/CCl <sub>4</sub> 16.5/19
<b>DMK/(K)</b>	167	210	234	17	100
<b>(K)/(I)</b>	2	2	1	—	—
<b>Température de la réaction °C</b>	-35	-45	-35	-45	-30
<b>Durée de polymérisation min</b>	120	120	90	45	180
<b>Rendement %</b>	65	70	80	50	55
<b>Efficacité de K g de PDMK/mol de K</b>	4780	6600	12890	596	3860
<b>Efficacité de I g de PDMK/mol de I</b>	9540	13200	12890	—	—

5

\*BzNO = nitrobenzène

## REVENDICATIONS

1. Système de catalyse cationique comprenant un initiateur (I), un catalyseur (K) et un co-catalyseur (CoK).  
5
2. Système catalytique selon la revendication 1, caractérisé en ce que le co-catalyseur (CoK) est un agent libérant le centre actif de polymérisation de son contre-anion généré par la réaction entre le catalyseur (K) et l'initiateur (I).  
10
3. Système catalytique selon la revendication 2 caractérisé, en ce que le co-catalyseur (CoK) est pris dans le groupe de complexants suivants l'o-chloranyl (3,4,5,6-tétrachloro-1,2-benzoquinone), le p-chloranyl (2,3,5,6-tétrachloro-1,4-benzoquinone), le nitrobenzène, le trinitrobenzène ou le tétracyanoéthylène.  
15
4. Système catalytique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le catalyseur (K) comprend un élément (M) appartenant aux colonnes IB, IIB et A, IIIB et IIIA, IVB et IVA, VB et VA, VIIIB du tableau de classification périodique des éléments.  
20
5. Système catalytique selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'élément (M) est pris dans le groupe contenant les éléments chimiques B; Ti, Sn, Al, Zn, Be, Sb, Ga, In, Zr, V, As et Bi.  
25
6. Système catalytique selon l'une des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que le catalyseur (K) est un acide de Lewis de formule générale  $R_nMX_{3-n}$  pour M un élément appartenant à la colonne IIIA, de formule générale  $MX_4$  pour M un élément appartenant aux colonnes VA, IVA et IVB et de formule générale  $MX_5$  pour M un élément appartenant à la colonne VB avec :  
30
  - R un radical monovalent pris dans le groupe contenant le trifluorométhylsulphonate, les groupements hydrocarbonés de 1 à 12

atomes de carbone de type alkyl, aryl, arylalkyl, alkylaryl, cycloalkyl et des alkoxy ;

- X un atome d'halogène pris dans le groupe F, Cl, Br et I ;
- n un nombre entier de 0 à 3.

5

7. Système catalytique selon l'une des revendications 4 à 6, caractérisé en ce que le catalyseur est pris dans le groupe comprenant  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{SnCl}_4$ ,  $\text{VCl}_4$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{Et}_{1.5}\text{AlCl}_{1.5}$ ,  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ ,  $\text{AlMe}_3$  et  $\text{AlEt}_3$ .

10

8. Système catalytique selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'initiateur (I) peut être une molécule monofonctionnelle (I1), une molécule difonctionnelle (I2), une molécule substituée par un ou des atomes d'halogène (I3) ou un acide de Brönsted (I4).

15

9. Procédé de polymérisation cationique homogène de monomères de C3 à C10 mettant en jeu un système catalytique selon l'une des revendications précédentes.

20

10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que les monomères sont pris dans le groupe comprenant diméthylcétène, isobutylène, but-1-ène, 4-méthylpent-1-ène, oct-1-ène, 2-méthylbut-1-ène, 3-méthylbut-1-ène, 2-méthylbut-2-ène, styrène, les styrènes substitués par des radicaux alkyls tels que  $\alpha$ -méthylstyrène, p-méthylstyrène, les styrènes halogénosubstitués tel que p-chlorostyrène, propylène, isopentène, les monomères vinyliques en générale et les éthers vinyliques en particulier, les dioléfines ou les cyclodioléfines à diènes conjugués tels que 1,3-butadiène, 2,3-diméthyl-1,3-butanediène, hexanediène, myrcène, 6,6-diméthyl-fulvène, pipérylène, isoprène, cyclopentadiène, cyclohexanediène, vinylnorbornène et  $\beta$ -pinène.

30

11. Polymère susceptible d'être obtenu par le procédé selon l'une des revendications 9 et 10.
12. Utilisation du système catalytique selon l'une des revendications 1 à 8.

1/1

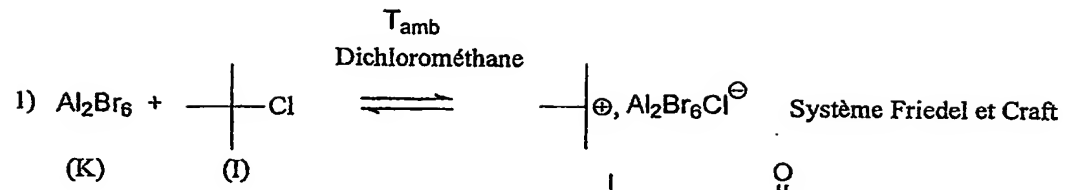
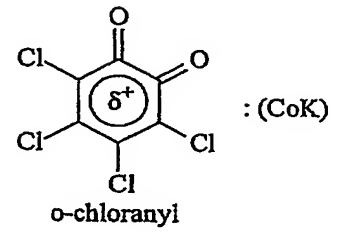
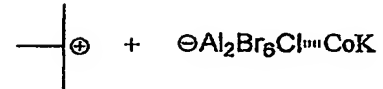


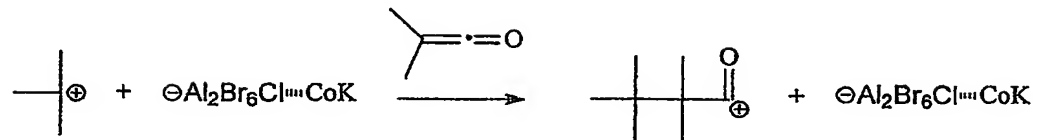
Figure 1



Séparation des charges



2) Initiation :



**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**DÉPARTEMENT DES BREVETS**26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 33 (1) 53 04 53 04 Télécopie : 33 (1) 42 94 86 54

**DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S)** Page N° 1../1..

(À fournir dans le cas où les demandeurs et les inventeurs ne sont pas les mêmes personnes)



Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DS 113 @ W / 270501

<b>Vos références pour ce dossier (facultatif)</b>		AM 1898 - MPM/db
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) PROCEDE DE SYNTHESE DU POLYDIMETHYLCETENE PAR POLYMERISATION CATIONIQUE HOMOGENE DU DIMETHYLCETENE		
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> ATOFINA 4-8, Cours Michelet 92800 PUTEAUX FRANCE		
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b>		
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	LINEMANN
	Prénoms	Reinhard
	Adresse	Rue
		5, rue Eugène Boudin
		Code postal et ville
		12 7 3 0 0 BERNAY
	Société d'appartenance (facultatif)	
	ATOFINA	
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	LE
	Prénoms	Guillaume
	Adresse	Rue
		61, Boulevard Vanier Résidence des Perspectives
		Code postal et ville
		1 4 0 0 0 CAEN
	Société d'appartenance (facultatif)	
	ATOFINA	
<input checked="" type="checkbox"/>	Nom	
	Prénoms	
	Adresse	Rue
		Code postal et ville
	Société d'appartenance (facultatif)	
S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez plusieurs formulaires. Indiquez en haut à droite le N° de la page suivi du nombre de pages.		
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  MOUTTET Marie-Paule MANDATAIRE 5 Novembre 2002		

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**